

КОЖУХОВА Татьяна Юрьевна

**ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ФОТОСЛОЕВ НА ОСНОВЕ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ
СЕРЕБРА ГЕТЕРОКОНТАКТНОГО ТИПА**



Специальность 02.00.04 «Физическая химия»

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Кемерово 2003

Работа выполнена в Проблемной научно-исследовательской лаборатории Спектроскопии твердого тела КемГУ и на кафедре неорганической химии Кемеровского государственного университета.

Научные руководители:

доктор химических наук,
профессор, академик МАН ВШ
Сечкарев Борис Алексеевич,
кандидат химических наук, доцент
Спирина Юлия Руальдовна

Официальные оппоненты:

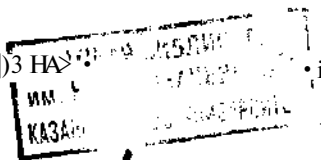
доктор химических наук, профессор
Кузнецов Леонид Леонидович,
доктор химических наук, профессор
Михайлов Юрий Иванович

Ведущая организация: войсковая часть 33825

Защита диссертации состоится 18 декабря 2003г. в 10 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 212.088.03 при Кемеровском государственном университете в зале заседания совета (650043, г.Кемерово, ул.Красная,6).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кемеровского государственного университета.

Автореферат разослан « 19 » ноября 2003 г.



Ученый секретарь совета Д 212.088.03,
доктор химических наук,
профессор

Б.А.Сечкарев

Актуальность проблемы. В настоящее время высокочувствительные галогенсеребряные фотографические материалы создаются на основе микрокристаллов сложной структуры, состава и форм. В частности, они представляют собой микрокристаллы гетероконтактного типа, состоящие из двух или более частей: субстрата или ядра, состава AgBr или AgBrI и фазы другого галогенидного состава AgBrCl , AgCl (эпитаксы) или $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$ (латеральные оболочки).

Процесс кристаллизации плоских микрокристаллов и микрокристаллов гетероконтактного типа достаточно хорошо изучен, но имеются и нерешенные проблемы. Например, достаточно сложно получить однородные по размеру и форме ПМК, являющиеся в дальнейшем субстратом или ядерной эмульсией для получения сложных структур. При хранении плоских микрокристаллов с латеральной оболочкой, полученных традиционным способом (физическим созревaniem с последующей химической сенсibilизацией), происходит уменьшение фотографического отклика за счет снижения оптической плотности почернения при высоких экспозициях, что не позволяет использовать систему с максимальным эффектом. На этапе предварительных экспериментов показано, что получение гетероконтактной системы при одновременном синтезе оболочки и химической сенсibilизации приводит к увеличению фотографических характеристик \sim в 1,5 раза. Но детальные исследования такого способа получения фотографических материалов на основе ПМК с латеральной оболочкой не проводились.

Формирование фотохимических свойств в микрокристаллах галогенида серебра происходит на всех стадиях изготовления высокочувствительного фотографического материала. Наиболее важными стадиями для эффективного формирования поверхностных центров светочувствительности являются химическая и спектральная сенсibilизации. Если химическая сенсibilизация плоских микрокристаллов с латеральными оболочками достаточно хорошо изучена, то сведения по изучению спектральной сенсibilизации

отсутствуют. В литературе встречаются данные и по химической и по спектральной сенсibilизации плоских микрокристаллов с эпитаксами, но в основном это патентная литература, и условия получения высокочувствительных эмульсий являются секретом фирм. (Kodak, AGFA Gerwaert, Fuji Film Co.).

Настоящая работа посвящена изучению влияния условий синтеза, температуры химической сенсibilизации, концентраций модификаторов и сенсibilизаторов на фотографические характеристики плоских микрокристаллов гетероконтактного типа и фотослоев на их основе.

Цель работы - исследование возможности создания ядровых ПМК для получения гетерогенных структур с заданными дисперсионными и гранулометрическими характеристиками в присутствии диметилсульфона. Исследование химической и спектральной сенсibilизации эмульсий, содержащих ПМК гетероконтактного типа, и оптимизация фотографических характеристик фотослоев на их основе. Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

1) исследовать процесс получения однородных ядровых ПМК в присутствии диметилсульфона;

2) исследовать особенности химической сенсibilизации фотографических эмульсий на основе ПМК эпитаксиального типа;

3) изучить влияние тиоцианата калия и желатины на процесс формирования фотографических свойств эмульсий на основе плоских микрокристаллов с латеральной оболочкой, при одновременном проведении синтеза оболочки и химической сенсibilизации;

4) исследовать особенности спектральной сенсibilизации фотографических эмульсий на основе плоских микрокристаллов гетероконтактного типа. ,

Научная новизна

1. На основе полученных экспериментальных результатов определено влияние диметилсульфона на рост плоских микрокристаллов AgBr при

добавлении перед синтезом мелкозернистой эмульсии и физическим созревaniem плоских микрокристаллов.

2. На основании экспериментально полученных зависимостей светочувствительности и оптической плотности вуали от продолжительности химической сенсibilизации фотографических эмульсий на основе плоских микрокристаллов с эпитаксами определены оптимальные условия химической сенсibilизации.

3. Получены зависимости светочувствительности, коэффициента контрастности и оптической плотности вуали от продолжительности химической сенсibilизации фотографических эмульсий на основе плоских микрокристаллов с латеральной оболочкой, полученных при одновременном проведении синтеза оболочки и химической сенсibilизации, с различными количествами тиоцианата калия и желатины, как на стадии синтеза, так и на стадии химической сенсibilизации.

4. Получены зависимости спектральной чувствительности от характера адсорбции красителя на поверхности плоских микрокристаллов гетероконтактного типа. Показано, что максимальная светочувствительность связана с образованием J-агрегатов красителя.

Показано, что эффект десенсибилизации, наблюдающийся в собственной области поглощения спектрально-сенсibilизированных плоских микрокристаллов с латеральной оболочкой, исследованными мероцианиновыми красителями возможно устранить, если спектральную сенсibilизацию проводить перед химической сенсibilизацией.

Результаты и положения, выносимые на защиту

1. Экспериментально определенные константы скорости роста плоских микрокристаллов AgBr, получаемых при созревании мелкозернистой эмульсии с добавлением диметилсульфона перед синтезом и перед физическим созреванием, и оптимальные условия роста ПМК в присутствии диметилсульфона.

2. Возможность использования диметилсульфона без снижения светочувствительности плоских микрокристаллов AgBr.

3. Кинетические зависимости химической сенсibilизации фотографических эмульсий, содержащих плоские микрокристаллы AgBr с эпитаксами AgCl, при введении различных концентраций химических сенсibilизаторов и различных температурах.

4. Условия проведения химической и спектральной сенсibilизации плоских микрокристаллов гетероконтактного типа (плоские микрокристаллы AgBr с латеральной оболочкой $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ и плоские микрокристаллы AgBr с эпитаксами AgCl).

Практическая значимость. Полученные в работе данные могут быть использованы для создания высокочувствительных фотографических материалов на основе плоских микрокристаллов AgBr с эпитаксами AgCl и плоских микрокристаллов AgBr с латеральной оболочкой $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$. Работа проводилась в соответствии с х/д НИР и НИОКР, «Слюда», «Бирюза-К», «Сереж-УК», «Есаул», «Есаул-К» в период с 2000 по 2003 гг.

Публикации. По теме диссертации имеется 12 публикаций.

Апробация работы. Основные результаты докладывались на областной научной конференции "Молодые ученые Кузбассу. Взгляд в XXI век" (г. Кемерово, 2001г.); на XXXIX Международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс" (г. Новосибирск, 2001г.); на Международной конференции "Физико-химические процессы в неорганических материалах" (г. Кемерово, 2001г.); на Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2002" (г. Москва, 2002г.); на XXX апрельской конференции молодых ученых КемГУ (г. Кемерово, 2003г.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 115 работ отечественных и зарубежных авторов. Содержит 150 страниц машинописного текста, в том числе 63 рисунков и 17 таблиц.

В первой главе приведен анализ научно-технической и патентной литературы, освещающий особенности и специфические свойства плоских микрокристаллов и микрокристаллов гетероконтактного типа.

Решение проблемы получения монодисперсных эмульсий до сих пор является актуальной задачей, так как однородность ядровой эмульсии влияет на дальнейший процесс формирования структуры с заданными дисперсионными и фотографическими характеристиками. Работы по решению этой проблемы ведутся во многих направлениях, но не менее значимым и интересным является область исследований, связанная с синтезом однородных эмульсий в присутствии модификаторов роста.

Обзор литературных сведений по исследованию процессов, протекающих на поверхности ПМК гетероконтактного типа, позволяет сделать выводы о том, что систематические исследования химической сенсibilизации эпитаксиальных систем и спектральной сенсibilизации гетероконтактных структур практически отсутствуют. Хотя химическая сенсibilизация ПМК с латеральной оболочкой достаточно изучена, вопрос об оптимизации получения данной системы остается открытым.

Из анализа литературы можно сделать вывод о необходимости более детального изучения стадий химической и спектральной сенсibilизации эмульсий, полученных на основе ПМК гетероконтактного типа. Так же необходимы исследования по получению однородных эмульсий в присутствии модификатора роста.

Во второй главе описаны методики экспериментов и измерений. Мелкозернистую эмульсию и эпитаксы получали на установке синтеза методом контролируемой двухструйной кристаллизации. Плоские микрокристаллы AgBr и ПМК с латеральными оболочками получали методом физического созревания (ФС) — выдерживанием мелкозернистой эмульсии при температуре 60°C и заданном значении pH.

Кинетику роста ПМК исследовали с использованием методики, разработанной на базе турбидиметрического метода определения концентрации частиц. Оптическую плотность эмульсии определяли на приборе ФЭК-56М. Ошибка полученных результатов данным методом составляет 1,5%.

Дисперсионные и кристаллографические характеристики микрокристаллов (средний эквивалентный диаметр - d , коэффициент вариации — C_v , кристаллографическую однородность - S_l) определяли с помощью электронномикроскопических снимков угольных реплик, полученных на электронном микроскопе УЭМВ-100. Ошибка в определении среднего эквивалентного диаметра и коэффициента вариации составляет 10 и 15% соответственно.

Химическую сенсibilизацию проводили при заданной температуре. Растворы добавок вводили в перемешивающуюся эмульсию в следующей последовательности: антиуалент КФ-4026 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - KSCN - $\text{NH}_4\text{Au}(\text{CNS})_2$ или HAuCl_4 .

Спектральную сенсibilизацию проводили по общепринятой методике. В термостатируемую эмульсию вводили краситель в заданном количестве до ХС или в оптимуме её проведения. Выдерживали 20-30 мин. для прохождения адсорбции и наносили на триацетатную основу.

Экспонирование химически и спектрально сенсibilизированных образцов осуществляли на сенситометре ФСП-41, измерение оптических плотностей почернения проводили на денситометре ДП-1М. Химико-фотографическая обработка проводилась в стандартных условиях при использовании проявителя УП-2. Ошибка сенситометрических испытаний не превышает 10-15%.

Для объяснения полученных результатов по СС были проведены исследования по определению спектров отражения красителей адсорбированных на ПМК с помощью спектрофотометра Spekord-M40 и определена спектральная чувствительность фотослоев с красителями при помощи спектросенситометра ИСП-73.

В третьей главе проведено изучение возможности получения однородных ПМК AgBr в присутствии диметилсульфона (ДМС). Влияние ДМС на рост ПМК AgBr изучалось двумя способами:

- в процессе ФС. Синтезирована МЗЭ AgBr. В МЗЭ вводился ДМС в интервале от 0 до $2,66 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Далее МЗЭ подвергалась ФС. В процессе созревания отбирались пробы для определения степени превращения МЗЭ в ПМК через 15 минут.

- при синтезе МЗЭ. Для изучения влияния ДМС на рост ПМК на стадии синтеза синтезированы 5 эмульсий методом КДК с теми же концентрациями ДМС, что и для введения при ФС.

Дисперсионные и гранулометрические характеристики ПМК AgBr, полученных методом ФС в присутствии ДМС, введенного на стадии ФС и на стадии синтеза МЗЭ, приведены в табл. 1.

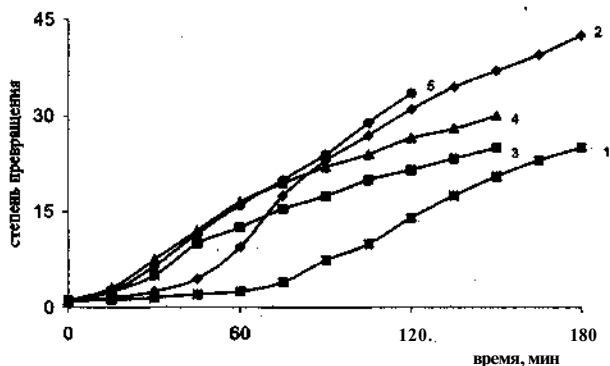
Таблица 1.

Дисперсионные и гранулометрические характеристики МК AgBr

Тип эмульсии	С _{дмс} , (моль/л) * 10 ³	Стадия введения ДМС	d, мкм	C _v , %	S _v , %	K * 10 ¹⁸ , мин ⁻¹
МЗЭ AgBr	0	-	0,12	4	-	
ПМК AgBr	0	-	1,42	53	71	4,86
--	0,7	ФС	1,33	55	68	5,07
--	1,3	ФС	1,54	60	62	5,29
--	2,0	ФС	1,56	65	57	8,93
--	2,7	ФС	1,62	70	51	14,88
--	0,7	МЗЭ	1,20	42	80	5,93
--	1,3	МЗЭ	1,03	43	79	6,61
--	2,0	МЗЭ	0,91	50	40	11,74
--	2,7	МЗЭ	1,14	65	20	11,27

На рис.1 приведены кинетические зависимости роста ПМК AgBr при введении ДМС на стадии синтеза МЗЭ (риса) и на стадии ФС (рис.б).

а)



б)

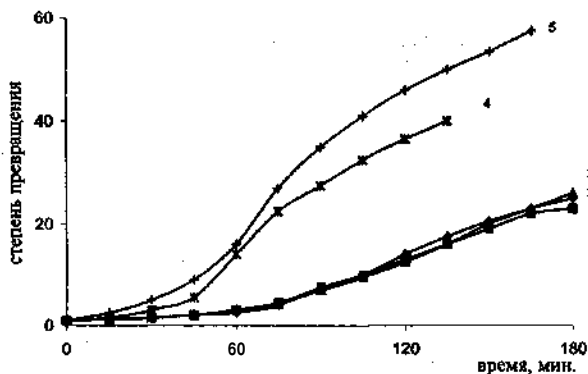


Рис.1. Зависимость степени превращения МЗЭ AgBr в ПМК от времени созревания при $T=60^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Br}}=1$ с различными концентрациями DMS:

0 (1), 0,7 (2), 1,3 (3), 2,0 (4) и $2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л (5);

а) введение DMS при синтезе МЗЭ; б) введение DMS на стадии ФС

Существуют два основных подхода к вопросу о механизме образования и роста плоских МК - диффузионный и коалесцентный. Для диффузионного процесса лимитирующей стадией является стадия растворения мелких кристаллов, которая описывается уравнением Оствальда - Френдлиха. Вид теоретической кинетической кривой для диффузионного механизма роста ПМК AgBr представляет собой кривую с насыщением. Рост плоских

кристаллов при коалесцентном процессе определяется скоростью коалесценции и описывается уравнением Смолуховского - Мюллера:

$$N_t = N_0 / (1 + K \cdot N_0 \cdot t), \quad (2)$$

N_t — число частиц в момент времени t ; N_0 — исходное количество частиц;
 K — константа скорости роста ПМК из МЗЭ.

Теоретическая кривая изменения числа кристаллов МЗЭ со временем имеет S-образный характер. Из приведённых кинетических зависимостей роста ПМК AgBr (рис.1.а и б) можно сделать заключение о том, что как в случае введения ДМС на стадии синтеза МЗЭ, так и его введения в синтезированную МЗЭ при её физическом созревании, рост ПМК AgBr осуществляется преимущественно по коалесцентному механизму. Следовательно, для расчёта констант скорости роста ПМК можно воспользоваться уравнением Смолуховского. Константы скорости роста ПМК AgBr в присутствии ДМС приведены в табл.1.

При введении ДМС на стадии ФС в концентрации до $1,28 \cdot 10^{-3}$ моль/л процесс формирования ПМК AgBr происходит преимущественно по коалесцентному механизму. Дальнейшее увеличение концентрации ДМС приводит к возрастанию диффузионной составляющей роста кристаллов и снижению их дисперсионных характеристик.

Введение ДМС в процессе синтеза МЗЭ позволяет улучшить дисперсионные и гранулометрические характеристики ПМК. Рост МК происходит так же по коалесцентному механизму. Предельная концентрация ДМС, вводимого на этой стадии, составляет также $1,28 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Также, рассчитано время половинной коагуляции с привлечением теории быстрой коагуляции.

При проведении химической сенсibilизации данных систем обнаружена высокая вуалестойкость фотографических эмульсий с ПМК AgBr, синтезированных в присутствии ДМС. А введение ДМС в количестве $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л на стадии физического созревания позволяет улучшить фотографические характеристики ПМК AgBr.

Так как введение ДМС при синтезе ПМК AgBr позволяет получить более однородные МК, а также обладающие повышенной вуалестойкостью и более чувствительные, то возможно использование таких ПМК, как субстрат для наращивания эпитаксиальных наростов и латеральной оболочки.

В четвертой главе приведены результаты исследования химической сенсibilизации ПМК AgBr с эпитаксами AgCl и ПМК AgBr с латеральной оболочкой $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$, полученных при одновременном проведении синтеза оболочки и химической сенсibilизации.

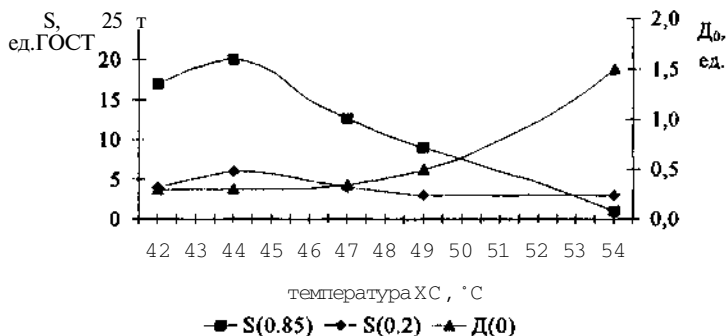
Исследована ХС двух типов эпитаксиальных систем: эпитаксы по всей поверхности ПМК и эпитаксы, расположенные преимущественно по углам ПМК. Установлено, что основное влияние на процесс ХС ПМК AgBr с эпитаксами AgCl оказывает температура проведения ХС. ХС обоих типов эпитаксиальных систем проводилась при различных температурах в интервале от 40 до 54 °С. Концентрации вводимых сенсibilизаторов были взяты оптимальные для ПМК AgBr: $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/мольAg, $C(\text{NH}_4\text{Au}(\text{SCN})_2)=1,08 \cdot 10^{-5}$ моль/мольAg. На рис.2. представлена зависимость оптимального уровня светочувствительности и соответствующего ему уровня оптической плотности вуали от температуры ХС для эмульсии с эпитаксами по всей поверхности (рис. 2а) и эпитаксами по углам (рис.2б).

Установлено, что оптимальной температурой для проведения химической сенсibilизации эмульсии с эпитаксами является температура 44 °С. Оптимальная температура на 10 °С ниже, чем для ПМК AgBr. Это связано с тем, что произведение растворимости AgCl на два порядка выше, чем произведение растворимости AgBr. Поэтому скорость топохимических реакций образования центров чувствительности на эпитаксе AgCl должна быть больше, чем на субстрате AgBr.

Снижение температуры при ХС для достижения максимальной светочувствительности является косвенным подтверждением того, что образование центров чувствительности происходит именно на эпитаксах AgCl. Однако месторасположение эпитаксов AgCl на ПМК AgBr не влияет на

оптимальное значение температуры, при котором проводится их химическая сенсibilизация,

а)



б)

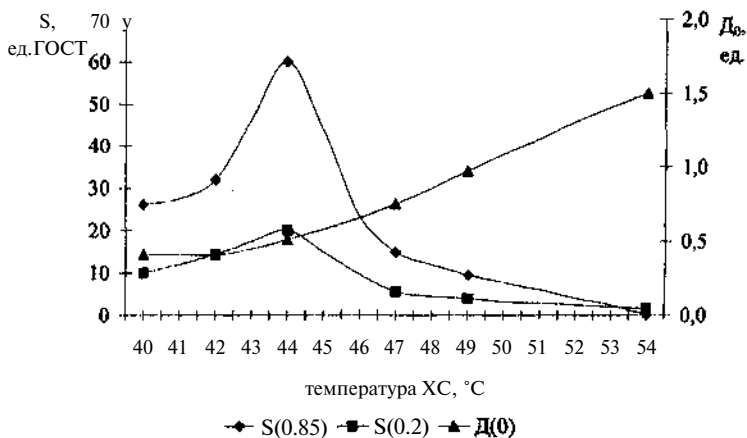


Рис.2. Зависимость фотографических характеристик

от температуры проведения химической сенсibilизации для:

а - ПМК с эпитаксами по всей поверхности, б - эпитаксы по углам ПМК;

$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/моль Ag, $C(\text{NH}_4\text{Au}(\text{SCN})_2)=1,08 \cdot 10^{-5}$ моль/моль Ag

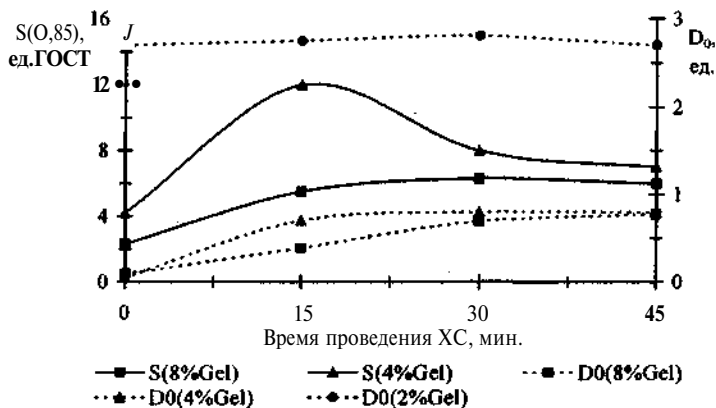
В процессе дальнейшей оптимизации химической сенсibilизации эпитаксиальных систем была проведена серия экспериментов по варьированию концентраций вводимых сенсibilизаторов при температуре процесса - 44 °С. Определено, что оптимальные концентрации химических сенсibilизаторов для эпитаксиальных систем совпадают с оптимальными концентрациями для субстрата - ПМК AgBr.

Влияние желатины и тиоцианата калия на фотографические характеристики плоских микрокристаллов AgBr с латеральной оболочкой AgBrI с 4моль% иодида проводилось на двух системах, синтезированных при $pVg=1$ (серия А) и при $pVg=3$ (серия В). Установлено, что создание плоских микрокристаллов с латеральной оболочкой при одновременном проведении синтеза оболочки и ХС с концентрацией желатины 4% позволяет увеличить фотографические характеристики данных фотослоев. Светочувствительность фотослоев с различной концентрацией желатины для эмульсий серии А и В приведена на рис.3. На рис. 4 приведены коэффициенты контрастности для фотослоев серии А и В.

Показано, что сравнимой светочувствительностью (рис.3.б) обладают системы с 2% и 4% Gel, синтезированные при $pVg=3$, с добавлением KSCN в количестве 0,8мл/гAg. Но коэффициент контрастности (рис.4) для эмульсии с 4% Gel ($\gamma=2$) больше, чем для эмульсии с 8% Gel ($\gamma=1,2$). Скорее всего, это связано с тем, что слой эмульсии с 8% Gel, нанесенный на основу, толще, чем слой с 4% Gel. Толстый желатиновый слой поглощает больше света, чем тонкий. Вследствие этого большее количество квантов света поглощается кристаллами, и снижаются потери света за счет поглощения его желатиной.

Система, синтезированная при $pVg=1$ имеет невысокий уровень светочувствительности при быстром росте оптической плотности вуали (рис.3.а). Скорее всего, это связано с добавлением большого количества нитрата серебра при изменении pVg для проведения химического созревания (с $pVg=1$ до $pVg=3$). При высокой концентрации желатины в эмульсии «добавленные» ионы серебра образуют с желатиной Ag^+ -комплексы и незначительно влияют на уровень вуалеобразования.

а)



б)

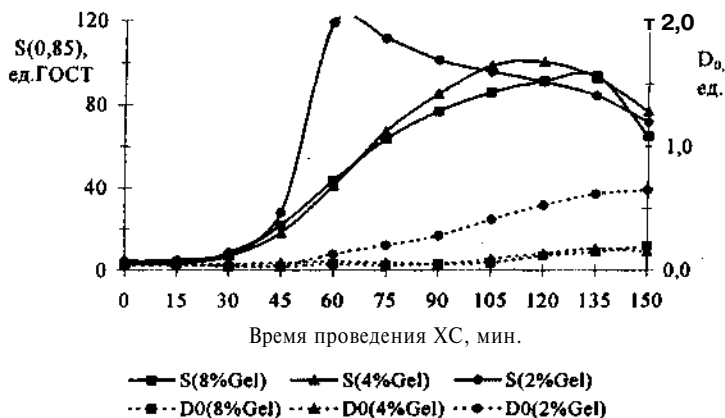
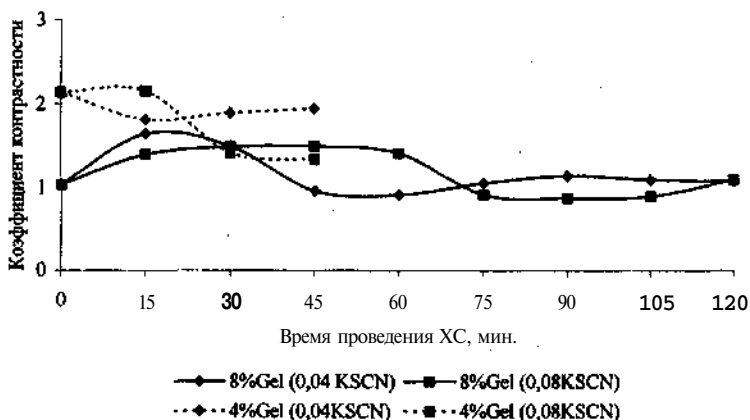


Рис.3. Зависимость оптимальной $S_{0,85}$ и соответствующей D_0 от времени проведения ХС при $T=60^\circ\text{C}$ для TL-MK синтезированных при $T=66^\circ\text{C}$, и трех концентрациях желатины (8,4 и 2%):

а) $pBr=1$. ХС: $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/мольAg, $C(\text{HAuCl}_4)=1,44 \cdot 10^{-5}$ моль/мольAg, $C(\text{KSCN}) = 8,0 \cdot 10^{-2}$ моль/мольAg;

б) $pBr=3$, с $C(\text{KSCN})=8,0 \cdot 10^{-2}$ моль/мольAg. ХС: $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/мольAg $C(\text{HAuCl}_4)=1,44 \cdot 10^{-5}$ моль/мольAg, $C(\text{KSCN})=2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/мольAg

а)



б)

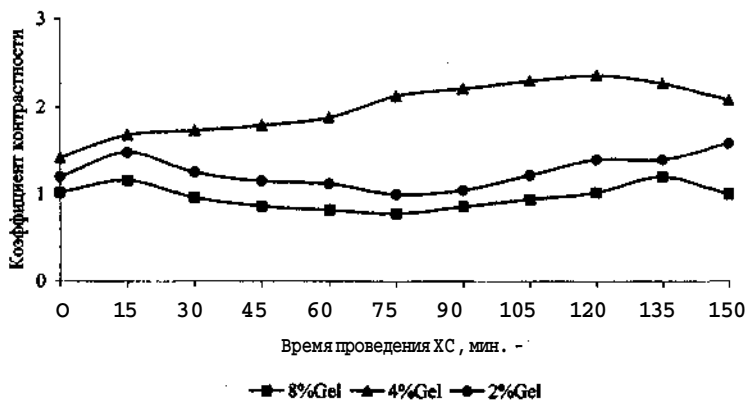


Рис.4. Зависимость коэффициента контрастности от времени проведения ХС для TL-MK, синтезированных при $T=66^{\circ}\text{C}$:

а) $p\text{Br}=1$ и $C(\text{Gel})=8$ и 4% . ХС: $T=60^{\circ}\text{C}$, $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/мольAg
 $C(\text{HAuCl}_4)=1,44 \cdot 10^{-5}$ моль/мольAg и $C(\text{KSCN}) = 0,08$ моль/мольAg;

б) $p\text{Br}=3$ и $C(\text{Gel})=8, 4$ и 2% , с $C(\text{KSCN})=0,08$ моль/мольAg;

ХС: $T=60^{\circ}\text{C}$, $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/мольAg $C(\text{HAuCl}_4)= 1,44 \cdot 10^{-5}$ моль/мольAg, $C(\text{KSCN}) = 0,02$ моль/мольAg

С уменьшением концентрации Gel связывается меньше ионов серебра. Избыток свободных ионов Ag^+ при низком pAg способствует отложению серебра на поверхности МК. Это вызывает образование большого числа мелких ц.ч., которые при дальнейшей ХС перерастают в центры вуали. Поэтому при низкой концентрации Gel получили высокий уровень Д.

Влияние KSCN изучалось на эмульсиях серии В. Так как KSCN добавляется во время синтеза и при ХС, необходимо исследовать влияние этого фактора на каждой стадии приготовления эмульсии. Результаты ХС эмульсий с различными концентрациями KSCN приведены в табл.2.

Таблица 2.

Основные фотографические характеристики для TL-МК, синтезированных при $\text{pBr}=3$, $T=66^\circ\text{C}$ и трех концентрациях желатины (8,4 и 2%)

Gel	KSCN при синтезе, моль/моль Ag	KSCN при ХС, моль/моль Ag	Оптимальные фотографические характеристики				
			Т, мин.	$S_{0,2}$, ед.ГОСТ	$S_{0,85}$, ед.ГОСТ	Do, ед.	Y
8%	0,04	0	30	20	85	0,7	1,32
		0,02	75	12	28	0,55	0,86
		0,04	45	17	40	0,3	1,12
8%	0,06	0	90	46	100	0,05	1,12
		0,02	135	35	ПО	0,05	1,3
		0,04	120	37	80	0,15	0,84
8%	0,08	0	90	35	100	0,27	1,34
		0,02	135	35	95	0,15	1,2
		0,04	120	25	55	0,06	0,74
4%	0,04	0	75	8	18	0,17	1,12
		0,02	45	4,2	19	0,09	1,2
		0,04	45	4,5	6,2	0,07	0,9
4%	0,06	0	90	19	70	0,3	2,13
		0,02	135	43	150	0,15	2,48
		0,04	105	17	62	0,05	2,12
4%	0,08	0	90	30	95	0,4	2,05
		0,02	120	38	100	0,13	2,36
		0,04	120	23	75	0,12	2,54
4%	0,1	0	120	17	68	0,07	2,35
		0,02	105	14	60	0,05	2,0
		0,04	135	13	56	0,05	2,05
2%	0,06	0,02	105	50	160	0,07	1,24
	0,08	0,02	60	60	120	0,2	1,1

Из результатов приведенных, в табл.2., видно, что оптимальной концентрацией тиоцианата калия на стадии синтеза является 0,06моль/мольAg, а на стадии ХС - 0,02моль/мольAg для всех трех концентраций желатины. Введение большего количества KSCN приводит к снижению уровня светочувствительности.

Следовательно, создание гетероконтактной системы с латеральной оболочкой при одновременном проведении синтеза оболочки и ХС при концентрации желатины 4% и концентрациях тиоцианата калия $6,0 \cdot 10^{-2}$ моль/мольAg на стадии синтеза и $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/мольAg на стадии ХС позволяет увеличить светочувствительность и коэффициент контрастности данного фотографического слоя.

Пятая глава посвящена изучению спектральной сенсibilизации гетероконтактных структур. Спектральная сенсibilизация ПМК AgBr с эпитаксами AgCl и ПМК AgBr с латеральной оболочкой $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ проводилась красителями №1650, 4383, 3980, 3461, 20, 1241, 2246 в интервале концентраций $1,0 \cdot 10^{-5}$ - $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/мольAg.

Проведена спектральная сенсibilизация после химической на ПМК AgBr с латеральной оболочкой $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ и ПМК AgBr с угловыми эпитаксами AgCl. Показано, что наибольшей светочувствительности удастся достичь, при использовании красителя №3980, который способен образовывать протяженные j-агрегаты. Фотографический слой на основе плоских микрокристаллов с латеральной оболочкой сенсibilизированный этим красителем с $C(\text{Кр.})=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/мольAg имеет следующие фотографические характеристики: $S_{0,2}=152$ ед.ГОСТ, $S_{0,85}=596$ ед.ГОСТ при $D_0=0,2$ ед. Спектрально несенсibilизированный фотослой имеет следующие фотографические характеристики: $S_{0,2}=57$ ед.ГОСТ, $S_{0,85}=160$ ед.ГОСТ при $D_0=0,08$ ед. Фотографический слой на основе ПМК с угловыми эпитаксами сенсibilизированные красителем №3980 с $C(\text{Кр.})=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/мольAg имеет следующие фотографические характеристики: $S_{0,2}=31,1$ ед.ГОСТ, $S_{0,85}=108,6$ ед.ГОСТ при $D_0=0,17$ ед., а при $C(\text{кр.})=0$ моль/мольAg - **моль/мольAg** - $S_{0,2}=4,3$ ед.ГОСТ, $S_{0,85}=16,2$ ед.ГОСТ при $D_0=0,35$ ед.

На рис.5 приведены результаты по спектральной чувствительности ПМК $\text{AgBr}/\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ с концентрацией красителя $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/моль Ag , которая непосредственно связана с оптической плотностью почернения фотослоя при постоянной заданной экспозиции. H_0 - максимальная экспозиция.

Из рис.5. видно, что при высоких экспозициях в собственной области поглощения галогенида серебра наблюдается эффект десенсибилизации большими экспозициями. При высоких экспозициях фотослой (рис.5, кривая 1) поглощает равномерно от 500 до 700 нм. При низких освещенностях (рис.5, кривая 2) фотослой имеет наибольшую чувствительности при 600-675 нм. Поглощение в области 600-675 нм соответствует адсорбции красителя в J-состоянии, согласно спектрам отражения.

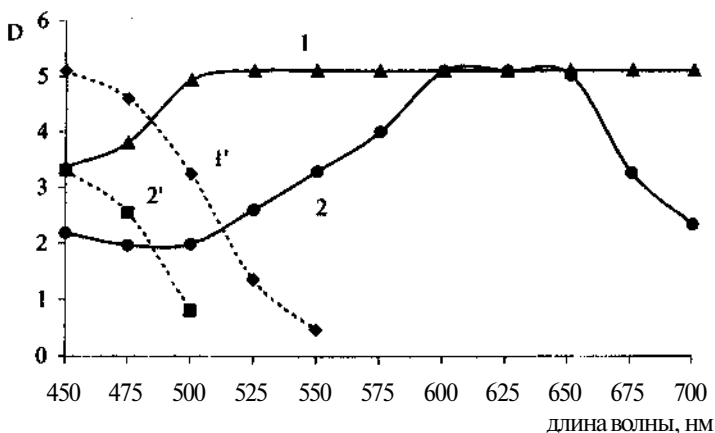


Рис.5. Зависимость оптической плотности почернения от длины волны действовавшего света на фотослой с красителем №3980: 1' - $C(\text{кр.})=0$, $H=1/3H_0$; 2' - $C(\text{кр.})=0$, $H=1/9H_0$; 1 - $C(\text{кр.})=5,0 \cdot 10^{-4}$, $H=1/3H_0$; 2 - $C(\text{кр.})=5,0 \cdot 10^{-4}$, $H=1/9H_0$

Исследована возможность устранения десенсибилизации проведением СС перед химической. Эффект десенсибилизации устраняется, но снижается общий уровень светочувствительности, по сравнению со светочувствительностью спектрально-сенсibilизированного фотослоя после

ХС, так как адсорбируются красители на поверхности только в молекулярном состоянии, занимая всю поверхность, затрудняя тем самым эффективность образования центров ХС. Поэтому использование красителей перед химической сенсibilизацией требует дополнительного подбора условий проведения ХС (температурный режим и концентрации химических сенсibilизаторов).

Результаты спектральной чувствительности ПМК AgBr с угловыми эпитаксами AgCl с концентрацией красителя $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/моль Ag приведены на рис.6.

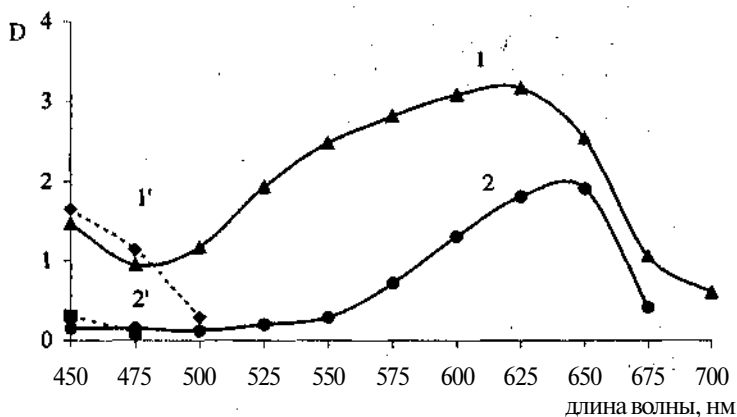


Рис.6. Зависимость оптической плотности почернения от длины волны действовавшего света на фотослой с красителем №3980: 1' - $C(\text{кр.})=0$, $H=1/3H_0$; 2' - $C(\text{кр.})=0$, $H=1/9H_0$; 1 - $C(\text{кр.})=5,0 \cdot 10^{-4}$, $H=1/3H_0$; 2 - $C(\text{кр.})=5,0 \cdot 10^{-4}$, $H=1/9H_0$

Из рис.6 видно, что при высоких экспозициях для фотослоя на основе ПМК с эпитаксами с красителем №3980 (рис.6, кривая 1) наблюдается плавное увеличение чувствительности до 625 нм. Эффект десенсибилизации в собственной области поглощения практически отсутствует. Поглощение в области 600–675 нм соответствует адсорбции красителя в J-состоянии, согласно спектрам отражения, что наиболее выражено при низких освещенностях (рис.6, кривая 2).

Показано, что красители №1650, 4383, 3461 обладают сенсibiliзирующим эффектом как для ПМК AgBr с латеральной оболочкой $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$, так и для ПМК AgBr с эпитаксами AgCl. Красители №2246, 20, 1241 оказывают различное влияние на исследуемые системы, но ярко выраженного эффекта при спектральной сенсibiliзации плоских микрокристаллов гетероконтактного типа этими красителями не наблюдается.

Выводы

1. Установлено влияние диметилсульфона на рост плоских микрокристаллов AgBr. Определены константы роста и оптимальные условия кристаллизации, при которых, в присутствии диметилсульфона, осуществляется рост кристаллов преимущественно по коалесцентному механизму, позволяющие снизить коэффициент вариации по размерам и увеличить кристаллографическую однородность.
2. Показано, что плоские микрокристаллы AgBr, полученные в присутствии диметилсульфона, обладают более высоким уровнем светочувствительности и повышенной вуалестойкостью.
3. Показано, что увеличение светочувствительности в два раза для плоских микрокристаллов AgBr с угловыми эпитаксами AgCl наблюдается при тех же концентрациях химических сенсibiliзаторов, что и для плоских микрокристаллов AgBr, но при температуре - 44°C, что на 10°C ниже, чем для плоских микрокристаллов без эпитаксов.
4. Определены оптимальные условия изготовления плоских микрокристаллов AgBr с латеральной оболочкой $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ при проведении одновременного синтеза оболочки и химической сенсibiliзации. Установлено, что оптимальными концентрациями являются: желатина — 4% и тиоцианата калия - $6,0 \cdot 10^{-2}$ моль/мольAg на стадии синтеза и $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/мольAg на стадии химической сенсibiliзации.
5. Определена светочувствительность фотослоев на основе плоских микрокристаллов гетероконтактного типа после спектральной сенсibiliзации в зависимости от характера адсорбции красителя на поверхности микрокристалла. Показано, что наибольшее увеличение светочувствительности наблюдается при

сенсibilизации плоских микрокристаллов гетероконтактного типа красителем, способным в адсорбированном состоянии образовывать J-агрегаты.

6. Установлено, что при проведении спектральной сенсibilизации плоских микрокристаллов AgBr с латеральной оболочкой $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ исследованными мероцианиновыми красителями наблюдается эффект десенсibilизации в собственной области поглощения галогенидом серебра. Показано, что эффект десенсibilизации указанными красителями устраняется при проведении спектральной сенсibilизации перед химической.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Кожухова, Т. Ю. Влияние температуры на фотохимические свойства примесных центров на поверхности эпитаксиальных МК галогенидов серебра/ Т. Ю. Кожухова, Ю. Р. Спирина// Областная научная конференция "Молодые ученые Кузбассу. Взгляд в XXI век". Химические науки. Кемерово, 2001. С. 130-134.
2. Кожухова, Т. Ю. Формирование примесных центров на поверхности эпитаксиальных микрокристаллов галогенида серебра// XXXIX. Международная научная студенческая конференция "Студент и научно-технический прогресс". Химия. Новосибирск, 2001. С.136-137.
3. Кожухова, Т. Ю. Особенности химической сенсibilизации Т-МК AgBr с эпитаксами AgCl/ Т. Ю. Кожухова, Ю. Р. Спирина// Международная конференция "Физико-химические процессы в неорганических материалах". Кемерово, 2001. С.136.
4. Кожухова, Т. Ю. Влияние концентрации желатины на процесс химической сенсibilизации микрокристаллов AgHal// XL Международная научная студенческая конференция, "Студент и научно-технический прогресс". Новосибирск, 2002. С.185-186.
5. Кожухова, Т. Ю. Влияние спектральных сенсibilизаторов на фотохимические свойства плоских микрокристаллов AgBr с эпитаксами AgCl/ Т. Ю. Кожухова, А. П. Проценко// XL Международная научная студенческая конференция "Студент и научно-технический прогресс". Новосибирск, 2002. С. 186-187.

6. Кожухова, Т. Ю. Влияние адсорбции красителей на фотохимические свойства МК гетероконтактного типа/ Т. Ю. Кожухова, А. П. Проценко// Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2002". Химия. Москва. Т.2. С.262.
7. Кожухова, Т. Ю. Синтез микрокристаллов AgBr с заданными дисперсионными и гранулометрическими характеристиками/ Т. Ю. Кожухова, А. П. Проценко// Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2002". Химия. Москва. Т.2. С. 193.
8. Кожухова, Т. Ю. Химическая сенсibilизация плоских микрокристаллов галогенида серебра различной структуры/Г. Ю. Кожухова, Н. И. Меньшикова, О. Н. Завьялова// XXX апрельская конференция молодых ученых КемГУ. Кемерово, 2003. Выпуск 3. Т.2. С.145-146.
9. Попова М.А, Кожухова Т.Ю. Влияние модификатора роста на рост плоских микрокристаллов галогенидов серебра.// XXX апрельская конференция молодых ученых КемГУ, Кемерово, 2003, выпуск 3, Т.2, С.147.
10. Кожухова, Т. Ю. Определение оптимальных условий проявления ПМК AgBr и AgBr/AgCl// Т. Ю. Кожухова, А. П. Проценко, О. С. Торшилова// XXX апрельская конференция молодых ученых КемГУ. Кемерово, 2003. Выпуск 3. Т.2. С.149-151.
11. Кожухова, Т. Ю. Влияние желатины и тиоцианата калия на фотографические характеристики ПМК AgHal с латеральными оболочками/ Т. Ю. Кожухова, Ю. Р. Спирина, Б. А. Сечкарев// Журнал научной и прикладной фотографии. 2003. №5. Т.48. С.66-72.
12. Кожухова, Т. Ю. Влияние диметилсульфона на рост и фотографические характеристики ПМК AgBr/ Т. Ю. Кожухова, Ю. Р. Спирина, Б. А. Сечкарев// Журнал научной и прикладной фотографии. 2003. №6. Т.48.